

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003419

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-51139
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月26日
Date of Application:

出願番号 特願2004-051139
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

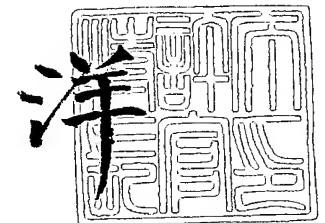
JP2004-051139

出願人 帝人化成株式会社
Applicant(s):

2005年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37586
【提出日】 平成16年 2月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 69/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
 【氏名】 今村 公一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
 【氏名】 光永 正樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
 【氏名】 畠中 邦夫
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内
 【氏名】 弘中 克彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000215888
 【氏名又は名称】 帝人化成株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203229

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物（B-1成分）を50～200ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩（B-2成分）に導入してなる珪酸塩充填材（B成分）0.01～50重量部からなる樹脂組成物の製造方法であって、該A成分のポリマー前駆体が、該B成分の存在下かつ重合触媒の実質的な非存在下において界面重縮合反応されることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

上記界面重縮合反応は、A成分のポリマー前駆体に、B成分と極性溶媒との混合物が加えられることによりB成分の存在下において行われる請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物（B-1成分）を50～200ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩（B-2成分）に導入してなる珪酸塩充填材（B成分）0.01～50重量部からなる樹脂組成物の製造方法であって、

（I）該A成分の構成単位を誘導する二価フェノールとカーボネート前駆体とを、酸結合剤、有機溶媒、および水の存在下において反応させ、ポリマー前駆体を得る工程（工程-i）、

（II）該B成分と極性溶媒との混合物を、上記工程-iの後のポリマー前駆体に加える工程（工程-ii）、

（III）上記工程-iiの後得られた液状混合物にせん断力を作用させて、該液状混合物を乳化状態にせしめ、かかる乳化状態においてポリマー前駆体を界面重縮合反応させる工程（工程-iii）、並びに

（IV）反応後の混合物から有機溶媒および水を分離し、固体状の樹脂組成物を得る工程（工程-iv）、

からなることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】

上記工程-iおよび工程-iiiの間に、末端停止剤として一価フェノールを上記工程-iの後のポリマー前駆体に加える工程（工程-α）を含んでなる請求項3に記載の製造方法。

【請求項 5】

上記工程-iiiは、上記工程-iiの後、または工程-αを含む場合には上記工程-iiおよび工程-αの後、得られた液状混合物にせん断力を作用させて、該液状混合物を乳化状態にせしめ、その後かかるせん断力を実質的に作用させることなく乳化状態を維持せしめ、かかる乳化状態においてポリマー前駆体を界面重縮合反応させる工程である請求項3または請求項4に記載の製造方法。

【請求項 6】

上記工程-ivは、生成するゲル状の混合物から有機溶媒および水を分離し、分離された残渣を水で洗浄して固体状の樹脂組成物を得る工程である請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

上記B成分は、B-2成分の層状珪酸塩を極性溶媒中に分散させ、その後B-1成分を添加することにより得られた珪酸塩充填材である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 8】

上記B-2成分の層状珪酸塩は、その平均粒径が0.1μm以上5μm未満であり、ここで該平均粒径はレーザー回折・散乱法により測定された粒子径の累積度数50%に相当する粒径であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 9】

上記B成分におけるB-1成分の珪素化合物は、下記式(I)で表される化合物である
請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の製造方法。

【化1】



(式中、nは1～3の整数であり、Rはヘテロ原子を含有してもよい炭素数2～30の一価の有機化合物残基であり、Xは加水分解性基または水酸基であり、n個のX及び4-n個のRはそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい)

【請求項10】

上記B成分において導入された有機物の割合は、B成分100重量%中0.1～50重量%である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】

上記請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の製造方法から製造された、芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物(B-1成分)を50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩(B-2成分)に導入してなる珪酸塩充填材(B成分)0.01～50重量部からなる樹脂組成物。

【請求項12】

芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物(B-1成分)を50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩(B-2成分)に導入してなる珪酸塩充填材(B成分)0.01～50重量部からなる樹脂組成物であって、該樹脂組成物は、600℃の電気炉において6時間処理した後の灰化残渣の重量割合から算出される無機化合物量をX重量%とし、該樹脂組成物の40℃における貯蔵弾性率をY(MPa)としたとき、下記式(1)を満足することを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

$$400X + 1500 \leq Y \leq 1400X + 1500 \quad (1)$$

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族ポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネートと層状珪酸塩からなる樹脂組成物に関する。更に詳しくは、該層状珪酸塩として珪素化合物が導入された層状珪酸塩を使用し、該珪酸塩の存在下、かつ重合触媒の実質的非存在下において界面重縮合法により製造された芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、並びにその製造方法に関する。更に本発明は従来にない少量の珪酸塩充填材によって高弾性を発揮する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、寸法精度、および耐熱性に優れることから、精密機器、自動車、およびOA機器などに代表される幅広い分野において使用されている。またその機械特性や耐熱性を更に改良するため、種々の無機充填材が混合されたポリカーボネート樹脂組成物が使用されている。

【0003】

近年、比較的少量の無機充填材の配合によって、高剛性の樹脂組成物を達成する技術が活発に研究されている。その目的の1つは、可能な限り低密度であって、かつ高剛性または低膨張（高寸法精度）の樹脂材料を提供することにある。かかる技術の代表例として、いわゆる膨潤性の層状珪酸塩を微分散した樹脂組成物がある。現在、該組成物の最も一般的な製造方法は、膨潤性層状珪酸塩の層間イオンを各種の有機オニウムイオンでイオン交換させた、いわゆる有機化層状珪酸塩を樹脂と溶融混練する方法である（以下“混練法”と称する場合がある）。他の製造方法としては、ポリマー前駆体などで膨潤させた層状珪酸塩を作成し、該前駆体を重合反応させる方法である（以下“重合法”と称する場合がある）。重合法においては、ポリマー前駆体が層状珪酸塩と高い親和性を有することが求められ、主としてポリアミドにおいて多くの検討がされてきた。

【0004】

例えば、12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンでイオン交換した層状珪酸塩を、 ϵ -カプロラクタムおよび水と混合した後 ϵ -カプロラクタムを重合させ、得られた層状珪酸塩とポリアミドとの組成物を、ポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法により製造された樹脂組成物は公知である（特許文献1参照）。該方法はポリアミド中に分散した層状珪酸塩をポリカーボネート樹脂組成物に利用する技術である。また同様の技術的思想の下、ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなる樹脂組成物を重合法により製造した後、該樹脂組成物をポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法により製造された樹脂組成物は公知である（特許文献2参照）。

【0005】

一方、ポリカーボネート樹脂においては、混練法を中心に膨潤性層状珪酸塩、特に有機化層状珪酸塩を含有する樹脂組成物が検討されてきた。例えば、ポリカーボネート樹脂および炭素数12以上のアルキル基を含有する有機オニウムイオンでイオン交換された層状珪酸塩を溶融混練してなる樹脂組成物は公知である（特許文献3参照）。ポリカーボネート樹脂およびポリエチレングリコール鎖を含有する有機オニウムイオンでイオン交換された層状珪酸塩を溶融混練してなる樹脂組成物は公知である（特許文献4参照）。またポリカーボネート樹脂と、カップリング剤で処理されかつ有機オニウムイオンでイオン交換された層状珪酸塩とを溶融混練してなる樹脂組成物は公知である（特許文献5参照）。該文献によれば、カップリング剤および有機オニウムイオンのいずれの処理が欠けても十分な特性が発揮されないことは公知である。更に上記文献3～5によれば、有機オニウムイオンやカップリング剤により処理された層状珪酸塩を、重合前のポリマー原料に混合し溶融重合反応することにより同様の樹脂組成物が製造され得ること、並びに層状珪酸塩の混合においては溶融状態における機械的せん断力が肝要であることが知られている。但しこれらの文献には、具体的に溶融重合された樹脂組成物の開示はない。

【0006】

重合法において、カップリング剤で処理された層状珪酸塩を利用する試みも既になされている。かかる層状珪酸塩とポリマー前駆体とを混合して該前駆体を重合させて樹脂組成物を得る方法は、特にポリアミド樹脂において公知である（特許文献6参照）。

【0007】

カップリング剤で処理された層状珪酸塩をジアルキルカーボネートまたは水と混合し、該混合物を更にビスフェノールAおよびジアルキルカーボネートと高圧下において混合し、その後減圧脱揮させて熔融重合を行い、ポリカーボネート樹脂組成物を製造する方法は公知である（特許文献7参照）。かかる方法は上記文献3～5において知られた技術を利用したものといえ、即ち、かかる方法は機械的せん断力を作用させて熔融重合する方法である。一方で該文献によれば、ポリアリレート樹脂を層間移動触媒の存在下において界面重縮合させる際に、カップリング剤で処理された層状珪酸塩を混合することにより、層状珪酸塩を含有するポリアリレート樹脂組成物が得られることは公知である。

【0008】

また、混練法における層状珪酸塩含有ポリカーボネート樹脂組成物としては、ポリカーボネート樹脂、特定の有機化層状珪酸塩、およびスチレン-無水マレイン酸共重合体に代表される特定の基および性質を有する化合物からなる樹脂組成物が公知である（特許文献8参照）。曲げ弾性率を指標としたとき、上記文献7の重合法の組成物と、文献8の組成物とは同等の性能を有している。しかしながら、更に少量の無機充填材で高剛性を有するポリカーボネート樹脂組成物が要求される場合があり、その出現が期待されている。

【0009】

- 【特許文献1】特開平3-215558号公報
- 【特許文献2】特開平9-143359号公報
- 【特許文献3】特開平7-207134号公報
- 【特許文献4】特開平7-228762号公報
- 【特許文献5】特開平7-331092号公報
- 【特許文献6】WO95/06090号パンフレット
- 【特許文献7】WO00/22042号パンフレット
- 【特許文献8】WO03/10235号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、少量の無機充填材で高弾性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物並びにその製造方法を提供することにある。本発明の目的は、特に該無機充填材としていわゆる膨潤性の層状珪酸塩を利用して、高弾性の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく上記の従来技術を再検討した。上記より明らかに、ポリカーボネートの界面重縮合を層状珪酸塩の存在下において行う樹脂組成物の製造方法は具体的に知られていない。また上記文献7のポリアリレートにおけるデータを見る限り、界面重縮合法に特段の優位点を認められなかったものの、本発明者らはその可能性について検討した。

【0012】

当初、文献7におけるポリアリレートの界面重縮合反応の知見を参考にしてポリカーボネートの界面重縮合反応を行った。しかしながら、かかる方法では層状珪酸塩がポリカーボネート樹脂中にほとんど含まれないことが判明した。本発明者らはかかる原因を究明し、界面重縮合反応により層状珪酸塩を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得るに至った。更に従来、層状珪酸塩のポリカーボネート樹脂中の分散には、攪拌や混練などのせん断力の作用が必要であるとされていた。しかしながら、驚くべきことに逆にせん断力を作用させることなく重合を行うことにより、より優れた特性を有する樹脂組成物が得られる

ことを見出した。更に驚くべきことに、得られた樹脂組成物は従来知られた樹脂組成物の特性を大幅に上回る高弾性を有するものであることを見出した。本発明者らはこれらの知見から更に研究を進め、上記課題を解決する本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0013】

＜構成（１）：請求項１にかかる発明＞

本発明によれば、（１）芳香族ポリカーボネート（Ａ成分）１００重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物（Ｂ－１成分）を５０～２００ミリ当量／１００ｇの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩（Ｂ－２成分）に導入してなる珪酸塩充填材（Ｂ成分）０．０１～５０重量部からなる樹脂組成物の製造方法であって、該Ａ成分のポリマー前駆体が、該Ｂ成分の存在下かつ重合触媒の実質的な非存在下において界面重縮合反応されることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0014】

かかる構成（１）によれば、上記課題を解決したポリカーボネート樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を与える製造方法が提供される。ここで第１の重要な点は、特定の層状珪酸塩に特定の珪素化合物を導入することにある。かかる導入のない場合には、層状珪酸塩を含有するポリカーボネート樹脂組成物は得られるものの、その剛性が不十分となる。かかる理由は層状珪酸塩が樹脂マトリックス中において各層のアスペクト比に由来する特性を十分に発揮し得る状態で分散されていないためと考えられる。かかる状態とは層状珪酸塩の層間距離が拡大し、各層が個々に樹脂マトリックスを拘束する状態をいう。即ち、かかる状態でないとは、層状珪酸塩単独の場合と同様に各層が凝集し、層状珪酸塩が一体として樹脂マトリックスを拘束する状態といえる。

【0015】

原料の段階では層状珪酸塩は水中に分散されていることから、重合後脱水し固体化する過程において、水相中において一旦剥離または層間距離の拡大した層状珪酸塩が再び凝集していることが予想される。かかる凝集の原因は、ポリカーボネートと層状珪酸塩との化学的親和性の不足にあると推察される。一方で、珪素化合物が導入され有機基を有する珪酸塩充填材では、かかる有機基の作用によって再凝集が抑制されるものと考えられる。

【0016】

第２の重要な点は、重合触媒の実質的な非存在下において反応を行なう点である。かかる点が重要な理由は以下のように推察される。本発明の界面重縮合反応においては、反応系の水相として、大きくわけて層状珪酸塩の周囲の水相と層状珪酸塩の層間の水相とが存在する。ポリカーボネート生成の反応は、いずれの水相の界面においても生ずると考えられる。層間の水相で反応が生じた場合に、ポリカーボネートと層状珪酸塩との強い親和力による擬似的な結合が生成し、かかる結合によって層状珪酸塩はポリカーボネート中に取り込まれる。

【0017】

ここで取り込まれるとは、珪酸塩充填材がポリカーボネートとある程度強い親和性を保持して存在することを意味する。より具体的には得られたポリカーボネート樹脂組成物の精製のための水洗工程においても、水相に容易に移行せず、樹脂中にとどまる態様で存在する状態を指す。但し、本発明者らは得られたポリカーボネート樹脂組成物を有機溶剤に溶解させると、珪酸塩充填材が分離可能であることを確認している。したがってかかる強い親和性において共有結合による樹脂との結合は必ずしも必要とされない。

【0018】

一方、ポリカーボネートの界面重縮合反応の重合触媒であるアミン化合物、４級アンモニウム塩化合物、および４級ホスホニウム塩化合物（本発明における重合触媒とは、かかる３つの化合物を指す）が存在すると、これらの化合物は有機オニウムイオンとして層状珪酸塩の層間に容易に入り込みイオン交換する。その結果、層状珪酸塩は親油性となり、特にその層間においては水相が存在できないようになる。これにより層状珪酸塩はポリカ

ーボネート鎖中に取り込まれなくなる。尚、珪素化合物中にアミノ基を含有する場合であっても、層状珪酸塩がポリカーボネート中へ取り込まれることから、層間に入り込む有機化合物の存在が大きな影響を与える可能性が高い。以上が第2の点にかかる理由の推察である。

【0019】

上記の推察の如く、重合触媒は層状珪酸塩の層間に取り込まれることにより触媒としての作用を失うだけでなく、層状珪酸塩のポリマーへの取り込みを阻害することから重合触媒を使用する特段の利点はないと考えられる。したがって、重合触媒が添加されず、反応系内に含有されない状態において重合を行うことが最も好ましい。しかしながら逆にかかる特性を利用して層状珪酸塩のポリマーへの取り込みを制御することも可能である。よって本発明において“重合触媒の実質的な非存在下”との術語は必ずしも重合触媒が全く存在しないことを意味するものではない。即ち層状珪酸塩のポリマーへの取り込みが可能である範囲において、重合触媒は界面重縮合反応の系内に存在してもよいことを示す。ここで重合触媒の存在量は、A成分のポリカーボネートを誘導する二価フェノール1モル当たり、好ましくは 0.5×10^{-4} モル未満、より好ましくは 1×10^{-8} モル未満である。

【0020】

＜構成(2)：請求項2にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、(2)上記界面重縮合反応は、A成分のポリマー前駆体に、B成分と極性溶媒との混合物が加えられることによりB成分の存在下において行われる上記構成(1)の製造方法である。

【0021】

珪酸塩充填材のポリマー前駆体への添加は、固体状態であっても各種の分散媒体中に分散された状態であってもよい。界面重縮合反応の反応系には、水相が存在することから珪酸塩充填材は水相に含まれて剥離するかまたは容易に剥離可能となる。しかしながら予め極性溶媒中に層状珪酸塩を分散させておきポリマー前駆体に加える方法は、短時間で均一な混合状態を作り出せることからより好ましい。特にかかる極性溶媒として、ポリマー前駆体を合成した反応系に存在する水を利用する方法が好ましい。即ちかかる反応系の水を一旦抜き取り該水に珪酸塩充填材を分散させ、得られた分散液を再度反応系に戻す方法が好ましく用いられる。したがって上記構成(2)によれば、上記課題を解決するより効率的な製造方法が提供される。

【0022】

＜構成(3)：請求項3にかかる発明＞

また、本発明の好ましい態様によれば、(3)芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物(B-1成分)を50～200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩(B-2成分)に導入してなる珪酸塩充填材(B成分)0.01～50重量部からなる樹脂組成物の製造方法であって、

(I) 該A成分の構成単位を誘導する二価フェノールとカーボネート前駆体とを、酸結合剤、有機溶媒、および水の存在下において反応させ、ポリマー前駆体を得る工程(工程-i)、

(II) 該B成分と極性溶媒との混合物を、上記工程-iの後のポリマー前駆体に加える工程(工程-ii)、

(III) 上記工程-iiの後得られた液状混合物にせん断力を作用させて、該液状混合物を乳化状態にせしめ、かかる乳化状態においてポリマー前駆体を界面重縮合反応させる工程(工程-iii)、並びに

(IV) 反応後の混合物から有機溶媒および水を分離し、固体状の樹脂組成物を得る工程(工程-iv)、

からなることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0023】

上記工程-iはポリマー前駆体の合成工程であり、かかる合成反応は従来公知の各種の方法が利用できる。ポリマー前駆体の術語は、本発明においてはポリカーボネートに至る前段階の物質を総称するために用いられる。したがって、二価フェノール、二価フェノール類のカーボネート形成性誘導体（典型的にはクロロホルメート末端を有するカーボネートオリゴマー）、および二価フェノールの炭酸エステル類などがポリマー前駆体に含まれる。工程-iにおいて最も一般的なカーボネート前駆体であるホスゲンを使用する場合、そのポリマー前駆体の主成分は、クロロホルメート末端を有するカーボネートオリゴマーである。かかる工程-iでは、通常のポリカーボネートの合成と同様、二価フェノール、酸結合剤（水酸化ナトリウムが最も好ましい）の水溶液とを混合して二価フェノールを溶解させた後、有機溶媒（塩化メチレンが最も好ましい）と混合して、カーボネート前駆体（ホスゲンが最も好ましい）をかかる混合物に添加する方法が好ましく利用される。ホスゲンを利用する場合、かかるホスゲンの添加は、かかる混合物へ吹き込む方法であっても、ホスゲン気相中へかかる混合物を噴霧する方法であってもよい。

【0024】

かかる工程-iにおいて、反応系のpH値は好ましくは9以上とする。また反応温度は好ましくは0～40℃、より好ましくは10～30℃、更に好ましくは15～25℃の範囲である。かかる温度範囲は、ホスゲンの溶解と反応性との両立に優れる。また反応時間は5～120分間、より好ましくは10～50分間である。

【0025】

上記工程-iiは、珪酸塩充填材の添加工程である。珪酸塩充填材の反応系への添加は、工程-iの開始時であってもよい。しかしながら反応条件の制御が困難となる場合があることから、かかる添加は工程-iの後に行なわれることが好ましい。また珪酸塩充填材を極性溶媒中に分散させて加える方法が好ましい理由、並びにかかる極性溶媒として工程-i中の水を抜き取り、利用する方法が好ましいことは上述のとおりである。

【0026】

尚、本発明の製造方法においては、通常のポリカーボネートの界面重縮合反応の技術を利用することができる。例えば、水酸化ナトリウムに代表される酸結合剤は、通常ポリマー前駆体の生成工程後に追加添加される。即ち、比較的低めのpH値においてホスゲン化反応を行い、その後pH値を高めて反応させる方法が広く知られている。本発明においてもかかる技術を利用することができる。同様に例えば二価フェノールを乳化後に追加する技術も知られているが、本発明においてかかる技術を利用することもできる。

【0027】

上記工程-iiiは、重縮合反応の工程である。該工程は工程-iiの後、また下記の工程- α を含む場合には工程-iiおよび工程- α のいずれかが終了した後に行なわれる。かかる反応は、通常のポリカーボネートの界面重縮合反応と同様に、反応系である液状混合物を乳化状態にせしめて行われることが好ましい。これにより反応速度が高められる。乳化状態は、液状混合物にせん断力を作用させて作り出すことができる。せん断力を作用させる手段としてミキサーが用いられる。かかるミキサーは、スタティックミキサーや多孔質膜式乳液製造装置などのラインミキサー、並びに各種の攪拌機付きミキサーのいずれであってもよい。攪拌機の攪拌翼としては、プロペラ、パドル、およびリボン翼が代表的に例示され、攪拌機には、各種形状のロータおよびステータからなるホモジナイザーおよびホモミキサーを含む。かかる重縮合反応において、反応系のpH値は好ましくは9以上とされる。反応温度は好ましくは20～40℃、より好ましくは25～35℃の範囲である。更に反応時間は、好ましくは0.35～10.5時間、より好ましくは0.55～5.5時間、更に好ましくは1.05～3.5時間である。

【0028】

上記工程-ivは、反応後の混合物の中から、固体状の樹脂組成物を取り出す工程である。上記液状混合物は、反応によりポリカーボネート、珪酸塩充填材、有機溶媒、および水を主成分とし、その他反応により副生した塩化合物、および未反応原料などの不純物を少量含有する混合物となる。工程-ivは、かかる混合物から少なくとも有機溶媒および水を

分離し、固体状の樹脂組成物を得る工程である。

【0029】

反応により得られる混合物は、後述するように反応が好適に進行した場合にはゲル状の混合物となる。したがってかかるゲル状混合物からその包含される有機溶媒および水を分離させることが必要である。かかる分離には吸引ろ過機、圧搾機、振動機、または遠心分離機などを用いてゲル状混合物に外力を作用させる方法が好ましく用いられる。その他の分離方法としては、加熱や減圧（凍結乾燥を含む）によって有機溶媒および水を揮発させる方法も例示される。加熱にはマイクロ波加熱を利用することもできる。

【0030】

上記構成（3）によれば、上記課題を解決したポリカーボネート樹脂組成物を与えるより効率的な製造方法が提供される。

【0031】

＜構成（4）：請求項4にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、（4）上記工程-iおよび工程-iiiの間に、末端停止剤として一価フェノールを上記工程-iの後のポリマー前駆体に加える工程（工程-α）を含んでなる上記構成（3）の製造方法である。本発明においてかかる工程-αは必ずしも必要とされない。しかしながらポリカーボネートの分子量制御を容易にし、得られた樹脂組成物の熱安定性を向上させられることから、末端停止剤を添加して反応を行うことが好ましい。更に末端停止剤の添加は、上記工程-iの後のに行なわれることが好ましい。工程-αが含まれる場合、工程-iiおよび工程-αの順序は、いずれが先であっても、また同時であってもよい。上記構成（4）によれば、分子量が制御され、熱安定性の良好なポリカーボネート樹脂組成物並びに該樹脂組成物の製造方法が提供される。

【0032】

＜構成（5）：請求項5にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、（5）上記工程-iiiは、上記工程-iiおよび工程-iiiの後得られた液状混合物にせん断力を作用させて、該液状混合物を乳化状態にせしめ、その後かかるせん断力を実質的に作用させることなく乳化状態を維持せしめ、かかる乳化状態においてポリマー前駆体を界面重縮合反応させる工程である上記構成（3）および（4）の製造方法である。

【0033】

本発明では、上記の如くせん断力を作用させて乳化状態にせしめた後、かかる乳化状態において界面重縮合反応を進行させることが好ましい。しかしながら本発明においては珪酸塩充填材が反応系に存在することにより反応の進行と共に乳化状態が不安定化しやすい。したがってせん断力の作用を継続すると相の分散よりも分散された相の会合する割合が増加し、乳化状態が破壊されるようになる。本発明者らは珪酸塩充填材を存在させたポリカーボネートの界面重縮合において、乳化状態を形成せしめた後にせん断力を実質的に作用させないことによって、逆に良好な乳化状態が維持されることを見出したものである。

【0034】

また、従来層状珪酸塩をポリカーボネート樹脂中に均一分散するためには、せん断力の作用が必要と考えられていた。しかしながら、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は従来の層状珪酸塩含有ポリカーボネート樹脂組成物を大きく上回る高弾性を示すものであり、従来の知見からは全く予測できない効果を奏することを、本発明者らは見出したものである。

【0035】

上記においてせん断力を実質的に作用させないとは、反応の間乳化状態が維持できる程度にせん断力の作用を、より具体的にはミキサの作用を停止させることをいう。したがって、例えば混合物が通常の平滑な管中を流動する際に生ずる程度のせん断力は特に制限されるものではない。かかる工程においてせん断力を作用させる時間は、好ましくは1～30分間、より好ましくは3～20分間である。その後該作用を停止させて界面重縮合反応を行う時間は、好ましくは0.3～10時間、より好ましくは0.5～5時間、更に好

ましくは1～3時間である。即ち、好ましい工程－iiiは、上記工程－iiの後、または工程－αを含む場合には上記工程－iiおよび工程－αの後、得られた液状混合物にミキサーによりせん断力を1～30分間作用させて、該液状混合物を乳化状態にせしめ、その後かかるミキサーの作用を停止させてせん断力を実質的に作用させることなく乳化状態を維持せしめ、かかる乳化状態において0.3～10時間ポリマー前駆体を界面重縮合反応させる工程である。

【0036】

＜構成（6）：請求項6にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、（6）上記工程－ivは、生成するゲル状の混合物から有機溶媒および水を分離し、分離された残渣を水で洗浄して固体状の樹脂組成物を得る工程である上記構成（3）～（5）の製造方法である。

【0037】

上記工程－iiiでは、反応が好適に進行した場合、液状混合物がゲル化し、最終的にゲル状の混合物が生成する。かかるゲルは上述の如く、ポリカーボネートが珪酸塩充填材を介して擬似架橋構造を形成することにより生成すると考えられる。有機溶媒はポリカーボネートの側に含有され、水は珪酸塩充填材の側に含有され、その相の平衡が保たれると考えられる。一方、かかる擬似架橋に関与しない珪酸塩充填材は、ポリカーボネート中に十分にに取り込まれた状態とならず、後の水洗工程などにより脱離してしまう。

【0038】

したがって、本発明においては工程－iiiの後の混合物がゲル状であることが好ましい。かかるゲル状混合物からその包含される有機溶媒および水を分離させる方法は、上述の通りである。かかる分離により得られた樹脂組成物は、未だ塩化合物や未反応原料などの不純物を含有する。これらはポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性を損なう。よって本発明の樹脂組成物の熱安定性をより高めるためには、水洗によって上記の不純物をできる限り除去することが好ましい。以上、上記構成（6）によれば、上記課題を解決し熱安定性の良好なポリカーボネート樹脂組成物が提供され、またかかる樹脂組成物のより効率的な製造方法が提供される。

【0039】

＜構成（7）：請求項7にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、（7）上記B成分は、B－2成分の層状珪酸塩を極性溶媒中に分散させ、その後B－1成分を添加することにより得られた珪酸塩充填材である上記構成（1）～（6）の製造方法である。

【0040】

層状珪酸塩はシラノール（Si－OH）を含有することから、該シラノールとB－1成分の珪素化合物とを反応させることにより、容易に該化合物を層状珪酸塩に導入することができる。かかる反応は、固体状の層状珪酸塩に珪素化合物またはその溶液を直接接触させる方法で行うこともできる。かかる方法においては、ヘンシェルミキサーに代表される高速攪拌機、スクリュウ型混合機、および各種のメカノケミカル装置などが利用できる。

【0041】

しかしながら、より好ましくは層状珪酸塩を媒体により膨潤させた状態で、更に好ましくは媒体中で分散させた状態で、珪素化合物を層状珪酸塩に導入する方法が採用される。かかる状態の層状珪酸塩は、それぞれの層が十分に剥離しているかまたは容易に剥離し得る状態にある。よって、珪素化合物をかかるとそれぞれの層に結合させて導入することが可能となる。これによってポリカーボネート樹脂中で層状珪酸塩の個々の層が有するアスペクト比によって樹脂マトリックスが拘束されるようになり、より改良された高弾性が得られると考えられる。

【0042】

層状珪酸塩を膨潤または分散させる媒体は、極性溶媒であれば特に制限されない。しかしながら水が最も簡便かつ容易に取り扱え、また層状珪酸塩の各層を剥離する能力にも優れていることから好ましく使用される。水中に分散された層状珪酸塩に対して、珪素化合

物を直接にまたは該化合物と極性溶媒からなる溶液を添加することにより、珪素化合物の導入の反応を行うことができる。かかる反応においては、珪素化合物の加水分解を促進して反応の活性を上げるために、酸触媒または塩基触媒、より好適には酸触媒を使用することができる。またかかる反応は通常室温において十分に進行するが、必要に応じて加温することができる。加温時の最高温度は用いる珪素化合物の分解温度未満であり、かつ反応において使用される水、またはかかる水と極性溶媒との混合物の沸点以下であれば、任意に設定できる。

【0043】

以上、上記構成(7)によれば、層状珪酸塩の各層のアスペクト比に由来した性能がより発揮された、より高弾性のポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法が提供される。

【0044】

＜構成(8)：請求項8にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、(8)上記B-2成分の層状珪酸塩は、その平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満であり、ここで該平均粒径はレーザー回折・散乱法により測定された粒子径の累積度数50%に相当する粒径であることを特徴とする上記構成(1)～(7)の製造方法である。本発明においては、上述の如く乳化状態を安定して維持することが、良好な樹脂組成物を製造する上で重要である。しかしながら珪酸塩充填材の存在は、乳化状態を不安定にさせる要因となる。乳化状態が不安定となることにより反応速度が低下し、ポリカーボネートの重合度(分子量)の増加が抑制されるようになる。かかる乳化状態の不安定さは、充填材の粒径が大きくなるに従い顕著となる。本発明によれば、上記の平均粒径の範囲がより好適であることが見出された。かかる平均粒径の上限は好ましくは $4\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}$ である。したがって、かかる構成(8)によれば、実用上より好ましい分子量を有するポリカーボネートからなる樹脂組成物およびその製造方法が提供される。

【0045】

＜構成(9)：請求項9にかかる発明＞

本発明の好適な態様の1つは、(9)上記B成分におけるB-1成分の珪素化合物は、下記式(I)で表される化合物である上記構成(1)～(8)の製造方法である。

【化1】



(式中、 n は1～3の整数であり、 R はヘテロ原子を含有してもよい炭素数2～30の一価の有機化合物残基であり、 X は加水分解性基または水酸基であり、 n 個の X 及び $4-n$ 個の R はそれぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)

【0046】

B-1成分の珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物とは、珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基、並びに珪素原子に結合したかかる加水分解性基以外の一価の有機化合物残基を有する珪素化合物をいう。珪素原子に結合した加水分解性基とは、水との反応によりシラノールを生成する基をいうが、具体的にはいずれも珪素原子に結合した、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、およびアミド基が例示される。中でも好ましくはいずれも珪素原子に結合した、水素原子、ハロゲン原子、およびアルコキシ基である。更に好適にはアルコキシ基であり、その炭素数は好ましくは1～5の範囲であり、特に好適にはメトキシ基およびエトキシ基が好ましい。珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基の割合は、好ましくは0.1～6.5mol/100g、より好ましくは0.15～2mol/100gの範囲である。また、一価の有機化合物残基とは、ヘテロ原子を含有してもよい有機化合物残基であり、その炭素数は1～60の範囲が好ましく、より好ましくは2～30の範囲である。

【0047】

B-1成分の珪素化合物は、より好ましくは上記式(I)表される化合物である。かかる化合物は、単位重量当たりの加水分解性基の割合が概して高く、層状珪酸塩に対する反応活性に富み、その結果層状珪酸塩の各層により一様に導入されると考えられる。

【0048】

B-1成分の有機化合物残基(上記式(I)のRも含む)は、各種の官能基やヘテロ原子を含む結合を含有することができ、かかる官能基および結合の例としては、例えばアミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、アミド基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子、および水酸基、並びにエステル結合、エーテル結合、カルボニル結合、スルホニル結合、およびスルフィニル結合が例示される。これらの官能基や結合は、1つの珪素化合物中に2種以上が含有されてもよく、更に1つの有機化合物残基中に2種以上含有されてもよい。

【0049】

更に有機化合物残基の源となる炭化水素化合物としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、および芳香族炭化水素のいずれであってもよく、またこれらは1以上の不飽和結合(炭素-炭素二重結合、または三重結合)を含有するものであってもよい。より具体的には、炭化水素化合物残基としては、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、ナフチル基、およびシクロアルキル基などが例示される。

【0050】

以上、上記構成(9)によれば、層状珪酸塩の各層のアスペクト比に由来した性能がより発揮された、高弾性のポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法が提供される。

【0051】

<構成(10):請求項10にかかる発明>

本発明の好適な態様の1つは、(10)上記B成分において導入された有機物の割合は、B成分100重量%中0.1~50重量%である上記構成(1)~(9)の製造方法である。

【0052】

B成分においては、B-1成分の有機珪素化合物が層状珪酸塩に導入されることにより、かかる層状珪酸塩中にB-1成分に由来する有機物が導入されるようになる。かかる有機物の導入は、層状珪酸塩に対して一様になされることが好ましい。かかる導入に適正な珪素化合物の量は、その表面積や形状(反応に必要なシラノールは、層状珪酸塩の端面部により存在すると考えられている)により変化することとなる。しかしながら本発明のB-2成分として好適な層状珪酸塩を考慮した場合、上記の範囲が適切である。

【0053】

B-1成分に由来する有機物の割合は、B成分100重量%中好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%である。かかる有機物の割合が0.1重量%未満の場合には、樹脂組成物中での珪酸塩充填材の分散性が適切な状態となりにくい。また50重量%を超える場合には過剰であり経済的ではない。かかるB成分中の有機物の割合は、TGA(Thermogravimetric Analysis:熱重量解析)測定機により、乾燥されたB成分のサンプルを窒素ガス雰囲気下、20℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、900℃に到達したときの重量減少値から算出される。尚、かかる900℃においてはその重量変化は十分に平衡状態に到達している。また上記の有機物の割合は、B-1成分中の加水分解性基が実質的に認められない状態において満足することが好ましい。例えば加水分解性基がアルコキシ基である場合には、かかるアルコキシ基由来のNMR測定からその有無を確認することが可能である。

【0054】

<構成(11):請求項11にかかる発明>

本発明の好適な態様の1つは、(11)上記構成(1)~(10)の製造方法から製造された、芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物(B-1成分)を50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩(B-2成分)に導入して

なる珪酸塩充填材 (B 成分) 0.01~50 重量部からなる樹脂組成物である。かかる構成 (11) によれば、本発明の課題を解決した、少量の無機充填材で高弾性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0055】

＜構成 (12) : 請求項 12 にかかる発明＞

本発明の別の態様によれば、(12) 芳香族ポリカーボネート (A 成分) 100 重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物 (B-1 成分) を 50~200 ミリ当量 / 100 g の陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩 (B-2 成分) に導入してなる珪酸塩充填材 (B 成分) 0.01~50 重量部からなる樹脂組成物であって、該樹脂組成物は、600℃の電気炉において6時間処理した後の灰化残渣の重量割合から算出される無機化合物量を X 重量%とし、該樹脂組成物の 40℃における貯蔵弾性率を Y (MPa) としたとき、下記式 (1) を満足することを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

$$400X + 1500 \leq Y \leq 1400X + 1500 \quad (1)$$

【0056】

かかる構成 (12) によれば、上記式 (1) を満足する少量の無機充填材で高弾性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。本発明においては上記 X 重量%の無機化合物が実質的に 50~200 ミリ当量 / 100 g の陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩からなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

【0057】

以下更に本発明の詳細について説明する。

＜A 成分: ポリカーボネート樹脂について＞

A 成分のポリカーボネート樹脂の構成単位を誘導する二価フェノールとしては、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノール A)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) 1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール、4, 4'- (m-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エステル、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) スルフィド、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンおよび 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス (4-ヒドロキシフェニル) アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノール A が特に好ましい。

【0058】

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノール A 系のポリカーボネート以外にも、他の二価フェノール類を用いて製造される特殊なポリカーボネートを A 成分として使用することが可能である。

【0059】

例えば、2 価フェノール成分の一部又は全部として、4, 4'- (m-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (以下“BPM”と略称することがある)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン及び 9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン (以下“BCF”と略称することがある) を用

いたポリカーボネート（単独重合体又は共重合体）は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に適當である。これらのBPA以外の2価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

【0060】

殊に、高弾性かつより良好な耐加水分解性が要求される場合には、A成分が次の(1)～(3)の共重合ポリカーボネートであるのが特に好適である。

(1) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20～80モル%（より好適には40～75モル%、さらに好適には45～65モル%）であり、かつBCFが20～80モル%（より好適には25～60モル%、さらに好適には35～55モル%）である共重合ポリカーボネート。

(2) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPAが10～95モル%（より好適には50～90モル%、さらに好適には60～85モル%）であり、かつBCFが5～90モル%（より好適には10～50モル%、さらに好適には15～40モル%）である共重合ポリカーボネート。

(3) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20～80モル%（より好適には40～75モル%、さらに好適には45～65モル%）であり、かつBis-TMCが20～80モル%（より好適には25～60モル%、さらに好適には35～55モル%）である共重合ポリカーボネート。

【0061】

これらの特殊なポリカーボネートの製法及び特性については、例えば、特開平6-172508号公報、特開平8-27370号公報、特開2001-55435号公報及び特開2002-117580号公報等に詳しく記載されている。かかる製法に基づき、B成分の存在下かつ重合触媒の実質的な非存在下において界面重縮合反応を行い、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造することができる。

【0062】

なお、上述した各種のポリカーボネートの中でも、共重合組成を調整して、吸水率及びTg（ガラス転移温度）を下記の範囲にしたものは、ポリマー自体の耐加水分解性が良好で、かつ成形後の低反り性においても格段に優れているため、形態安定性が要求される分野では特に好適である。

(i) 吸水率が0.05～0.15%、好ましくは0.06～0.13%であり、かつTgが120～180℃であるポリカーボネート、あるいは

(ii) Tgが160～250℃、好ましくは170～230℃であり、かつ吸水率が0.10～0.30%、好ましくは0.13～0.30%、より好ましくは0.14～0.27%であるポリカーボネート。

【0063】

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径45mm、厚み3.0mmの円板状試験片を用い、ISO62-1980に準拠して23℃の水中に24時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、Tg（ガラス転移温度）は、JISK7121に準拠した示差走査熱量計（DSC）測定により求められる値である。

【0064】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、またはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、または二価フェノールのジハロホルメートなどが例示され、特に好ましくはホスゲンが挙げられる。

【0065】

上述の如く、本発明においては重合触媒の実質的な非存在下において、界面重縮合反応がなされる。本発明において重合触媒とは、アミン化合物、4級アンモニウム塩化合物、および4級ホスホニウム塩化合物をいう。実質的な非存在下とは、A成分のポリカーボネートを誘導する二価フェノール1モル当たり、好ましくは 0.5×10^{-4} モル未満、より好ましくは 1×10^{-8} モル未満である。

【0066】

上述の如く、本発明においては末端停止剤が好ましく使用される。末端停止剤としては一価フェノールを使用することができる。かかる一価フェノールとしては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、およびp-クミルフェノールなどが好ましく使用される。さらに一価フェノールとしては、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどが例示される。かかる比較的長鎖のアルキル基を有する一価フェノールは、流動性や耐加水分解性の向上が求められる場合に有効である。末端停止剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0067】

ポリカーボネートの界面重縮合反応においては、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。かかる酸化防止剤としては、ヒドロサルファイトに代表される還元剤が好ましく利用できる。

【0068】

更に本発明のポリカーボネートは、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート、並びに芳香族または脂肪族（脂環族を含む）の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。

【0069】

かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- α , α -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0070】

分岐ポリカーボネート中の多官能性化合物の割合は、ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.9モル%、より好ましくは0.01~0.8モル%、特に好ましくは0.05~0.4モル%である。かかる分岐構造量については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

【0071】

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 α , ω -ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

【0072】

本発明の界面重縮合反応は、好ましくは二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤、有機溶媒および水の存在下に反応させる。酸結合剤としてはアルカリ（土類）金属の水酸化物が好ましく用いられ、かかる水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、および水酸化カルシウムなどが好適に例示され、中

も水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。

【0073】

有機溶媒は、水に対して実質的に不溶で、反応に対して不活性であり、かつ反応により生成するポリカーボネートを溶解する溶媒が用いられる。かかる有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、およびクロロホルムなどの塩素化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、およびクロロトルエンなどの塩素化芳香族炭化水素、アセトフェノン、シクロヘキサノン、並びにアニソールなどが例示され、これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。これらの中でも塩化メチレンが最も好ましい有機溶媒である。

【0074】

本発明のA成分のポリカーボネートの重量平均分子量は、好ましくは10,000~100,000の範囲、より好ましくは20,000~80,000の範囲、更に好ましくは30,000~70,000の範囲である。樹脂組成物におけるポリカーボネートの重量平均分子量は、樹脂組成物を塩化メチレンやクロロホルムなどの良溶媒に溶解させた後、可溶分をろ過により分離し、得られた可溶分について分子量測定を行うことにより算出される。

【0075】

ここで、重量平均分子量は、次に示すGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により算出される値である。すなわち温度23℃、相対湿度50%の清浄な空気的环境下に置かれたGPC測定装置を用い、カラムとしてポリマーラボラトリーズ社製SECカラム「MIXED-D」（長さ300mm、内径7.5mm）、移動相としてクロロホルム、標準物質としてポリマーラボラトリーズ社製イーザーキアルPS-2（標準ポリスチレン）、および検出器として示差屈折率計を用い、展開溶媒としてクロロホルムを使用し、かかるクロロホルム1ml当たり約2mgの試料を溶解した溶液を、GPC測定装置に100μl注入し、カラム温度35℃および流量1ml/分の条件によりGPC測定を行う。得られたデータに対してベースラインをチャートの立ち上がり点および収束点を結ぶことで定め、これよりポリカーボネートの重量平均分子量および数平均分子量を求める。

【0076】

本発明においては、上記の如く安定して乳化状態が維持され、ポリカーボネートの界面重縮合反応が進行することにより、その分子量分布においても良好なポリカーボネートが合成される。本発明のA成分の分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、好ましくは2~30の範囲であり、より好ましくは2~5の範囲、更に好ましくは2~3の範囲である。本発明によれば、通常のポリカーボネート樹脂と同様に2~3の範囲の分子量分布を有する、層状珪酸塩含有のポリカーボネート樹脂組成物の界面重縮合反応方法が提供される。

【0077】

＜B成分：珪酸塩充填材＞

本発明のB成分は、珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物（B-1成分）を50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩（B-2成分）に導入してなる珪酸塩充填材である。B成分にかかる成分に関して説明する。

【0078】

＜B-2成分：層状珪酸塩＞

B成分におけるB-2成分の層状珪酸塩は、SiO₂連鎖からなるSiO₄四面体シート構造とAl、Mg、Li等を含む八面体シート構造との組み合わせからなる層からなり、その層間に交換性陽イオンの配位した珪酸塩（シリケート）または粘土鉱物（クレイ）である。これらの珪酸塩（シリケート）または粘土鉱物（クレイ）は、スメクタイト系鉱物、バーミキュライト、ハロイサイトおよび膨潤性雲母等に代表される。具体的には、スメクタイト系鉱物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポ

ナイト、バイデライト、およびスチブンサイト等が挙げられ、膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、およびLi型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母等が挙げられる。これら層状珪酸塩は天然品および合成品のいずれも使用可能である。合成品は、例えば、水熱合成、溶融合成、固体反応によって製造される。

【0079】

層状珪酸塩のなかでも、陽イオン交換容量等の点から、モンモリロナイト、およびヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、およびNa型四珪素フッ素雲母等の膨潤性を持ったフッ素雲母が好適に用いられ、ベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトや合成フッ素雲母が、純度等の点からより好適である。

【0080】

B-2成分の層状珪酸塩の陽イオン交換容量（陽イオン交換能ともいう）は、50～200ミリ当量/100gであることが必要とされ、好ましくは80～150ミリ当量/100g、さらに好ましくは100～150ミリ当量/100gである。陽イオン交換容量は、土壤標準分析法として国内の公定法となっているショーレンベルガー改良法によってCEC値として測定される。かかる方法の概要は次のとおりである。長さ12cm、内径1.3cmの土壤浸出装置の浸透管に層状珪酸塩試料を約8cmの厚さになるように充填し、pH7の1N酢酸アンモニウム水溶液100mlを用い、4～20時間かけて浸透させ、陽イオンを交換浸出する。次にpH7の80%メタノール100mlで洗浄し、過剰の酢酸アンモニウムを除去する。次いで10%塩化カリウム水溶液100mlで洗浄し、試料に吸着されたアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）を交換浸出させる。最後に水蒸気蒸留法またはConway微量拡散法により、浸出液中の NH_4^+ を定量し、CECを算出する。土壤浸出装置は、ガラス製セットとして市販されているものが使用できる。尚、該改良法の基礎となるショーレンベルガー法については、Soil Sci., 59, 13～24 (1945)において参照される。

【0081】

陽イオン交換容量は、芳香族ポリカーボネートへの良好な分散性を得るためには50ミリ当量/100g以上が必要であり、一方200ミリ当量/100gより大きくなると芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の熱劣化が大きくなる。

【0082】

本発明のB-2成分の層状珪酸塩の湿潤熱は、好ましくは1J/g以上、より好ましくは30J/g以上、更に好ましくは70J/g以上である。かかる湿潤熱は活性点が多いほど大きくなり、その表面積と活性点との数の指標となる。かかる湿潤熱が大きいほど、単位重量当たりの活性点は多くなる。その結果B-1成分の導入による効果も高まり、結果として珪酸塩充填材のより良好な樹脂中の分散が可能となる。

【0083】

また層状珪酸塩は、そのpHの値が7～11.5であることが好ましい。pHの値が11.5より大きくなると、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性が低下する傾向が現れてくる。

【0084】

<B-1成分：有機珪素化合物>

本発明のB-1成分は、珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物であり、かかる化合物の概要については上述のとおりである。B-1成分の具体例、殊に好適な態様である一般式(I)の具体例は次の通りである。

【0085】

Rが炭素数2～30の炭化水素基である場合の例としては、ドデシルトリメトキシシランの如き直鎖状の長鎖アルキル基（炭素数12以上のアルキル基）含有化合物、プロピルトリメトキシシランの如き低級アルキル基（炭素数11以下のアルキル基）含有化合物、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの如き分岐状アルキル基含有化合物、2-ヘキセ

ニルトリメチルシランの如き不飽和炭化水素基含有化合物、フェニルトリメトキシシランの如き芳香族炭化水素基含有化合物、およびベンジルトリメトキシシランの如きアラルキル基含有化合物が例示される。

【0086】

Rが官能基を有する場合の例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの如きアミノ基含有化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの如きエポキシ基含有化合物、 γ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランの如きカルボキシル基含有化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランの如きメルカプト基含有化合物、 γ -ニトロプロピルトリメトキシシランの如きニトロ基含有化合物、 γ -ニトロソプロピルトリメトキシシランの如きニトロソ基含有化合物、 γ -シアノエチルトリメトキシシランの如きニトリル基含有化合物、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランの如きハロゲン含有化合物、およびN, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランの如き水酸基含有化合物などが例示される。

【0087】

Rがヘテロ原子を含む結合を有する場合の例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの如きエステル結合含有化合物、2-エトキシエチルトリメトキシシランの如きエーテル結合含有化合物、 γ -ユレイドプロピルトリメトキシシランの如きカルボニル結合含有化合物、 γ -フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランの如きスルホニル結合含有化合物、および γ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランの如きスルフィニル結合含有化合物などが例示される。上記B-1成分の珪素化合物は、単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0088】

<極性溶媒>

上述の如く本発明においては、好適に極性溶媒が使用される場合がある。B成分の反応系への添加においてB成分は極性溶媒との混合物の形態が好ましく、またB成分の製造においてB-1成分はB-2成分が極性溶媒中に分散された状態で導入されることが好ましい。かかる極性溶媒とは水その他、水と相溶する有機溶媒、並びに水と該有機溶媒との混合溶媒を意味する。かかる有機溶媒としては、ホルムアミド、メチルホルムアミド、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテルテトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、およびジメチルスルホキシド等が挙げられる。特に、ホルムアミド、およびメチルホルムアミドは混合時に層状珪酸塩の分散性が低下しないため好適に使用される。

【0089】

<導入の確認>

層状珪酸塩(B-2成分)に珪素化合物(B-1成分)が導入できていることは種々の方法で確認し得る。例えば次の方法が確認の方法として挙げられる。まず、クロロホルムやジクロロメタンの如き有機溶媒、並びに水やメタノールの如き極性溶媒を用いて表面処理後の層状珪酸塩を洗浄する。かかる洗浄により層状珪酸塩に単に吸着しているだけの珪素化合物を除去する。吸着物の除去された洗浄後の層状珪酸塩を十分に乾燥する。次いで、かかる層状珪酸塩を重水中に懸濁させる。かかる懸濁液を $^1\text{H-NMR}$ 測定することにより、珪素化合物に由来するシグナルの有無を確認する。もしくは上記洗浄後の層状珪酸塩を臭化カリウムなどと所定の比率で十分に混合して加圧錠剤化し、FT-IRを用い、透過法等により珪素含有化合物に由来する吸収体を測定することでも確認できる。

【0090】

また加水分解性基がアルコキシ基の場合には、その消失によっても反応の状態が確認できる。更には上述のとおり、TGA測定を行い、導入されたB-1成分由来の有機物の割合から、その導入量を定量することができる。

【0091】

<組成割合>

本発明におけるB成分の量は、100重量部のA成分を基準として0.01~50重量部であり、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは0.05~15重量部である。B成分の量がかかる下限を下回る場合には機械特性や寸法精度の向上効果が十分に発揮されず、かかる上限を上回る場合には熱安定性が低下しやすいため、汎用性に劣るようになる。一方、本発明は少量のB成分によって顕著な高弾性が発揮される点に特徴を有する。

【0092】

また本発明の樹脂組成物の全量を100重量%としたとき、層状珪酸塩(B-2成分)の量の下限は好ましくは0.01重量%、より好ましくは0.1重量%、更に好ましくは0.5重量%である。一方かかる上限は好ましくは30重量%、より好ましくは15重量%、更に好ましくは12重量%である。

【0093】

<樹脂組成物の特性>

上述の如く本発明によれば、芳香族ポリカーボネート(A成分)100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および/または水酸基を含有する有機珪素化合物(B-1成分)を50~200ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩(B-2成分)に導入してなる珪酸塩充填材(B成分)0.01~50重量部からなる、本発明の製造方法から製造された樹脂組成物が提供される。本発明によれば、上述の如く上記式(1)を満足し得る樹脂組成物が提供される。ここで、貯蔵弾性率E'の値は、各種の動的粘弾性測定装置を用いて、応答の線形性が確保される歪みおよび周波数領域において測定される値である。かかる測定の一例としては、TA Instruments社製DMA983型動的粘弾性測定装置を用い、Resonant Frequency Mode(共振周波数モード)を用いて行う方法が例示される。

【0094】

<他の付加的成分>

本発明の樹脂組成物には、更に必要に応じ、付加的成分として上記各成分以外のその他の添加剤を添加することができる。かかる添加剤は、本発明の方法により得られた反応後の樹脂組成物に添加されても、また反応中におけるいずれかの段階で配合されてもよい。更に同一の添加剤が反応時に添加され、得られた樹脂組成物を熔融混練する際に再度添加されてもよい。反応時に添加される添加剤は反応を阻害しないことが条件となるため、比較的少量で使用される熱安定剤、酸化防止剤、および紫外線吸収剤などの各種安定剤が好ましい。

【0095】

本発明の樹脂組成物は、界面重縮合反応により得られた樹脂組成物を直接に熔融成形して所望の形状にすることができる(即ち、層状珪酸塩の含有量は、重縮合反応により得られた樹脂組成物と同一である)。一方、界面重縮合反応により得られた樹脂組成物を別途ポリカーボネート、他の樹脂、または各種添加剤と熔融混練した後、熔融成形することもできる。

【0096】

かかる付加的成分となり得る重合体としては、各種の樹脂またはエラストマーが挙げられる。樹脂としては、例えば芳香族ポリエステル樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が例示される。

【0097】

また、エラストマーとしては、例えばイソブチレン/イソプレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム、エチレン/プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS(メタクリル酸メチル/スチレン/ブタジエン)ゴム、MAS(メタクリル酸メチル/アクリロ

ニトリル/スチレン) ゴムなどが例示される。

【0098】

スチレン系樹脂としては、ポリスチレン (PS) (シンジオタクチックポリスチレンを含む)、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体 (MBS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS樹脂) が好ましく使用され、なかでも ABS樹脂が最も好ましい。これらスチレン系樹脂 2 種以上混合して使用することも可能である。

【0099】

芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレン-1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等の他、1, 4-シクロヘキサジメタノールを共重合したポリエチレンテレフタレート (いわゆる PET-G)、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートのような共重合ポリエステルも使用できる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましい。また、成形性および機械的性質のバランスが求められる場合、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートが好ましく、さらに重量比でポリブチレンテレフタレート/ポリエチレンテレフタレートが 2~10 の範囲のブレンドや共重合体が好ましい。芳香族ポリエステル樹脂の分子量については特に制限されないが、o-クロロフェノールを溶媒として 35℃ で測定した固有粘度が 0.4~1.2、好ましくは 0.6~1.15 である。

【0100】

尚、いわゆる膨潤性の層状珪酸塩を含有するポリカーボネート樹脂組成物において、ポリカーボネート樹脂と親和性を有し、かつ親水性成分を有する化合物を含有することにより、層状珪酸塩が良好に分散され、樹脂組成物は良好な剛性を有することが、本出願人の研究により、例えば WO03/010235 号パンフレットにおいて知られている。本発明においてもかかる化合物を更に含有することができ、その詳細は該パンフレットに記載されたとおりである。

【0101】

中でも酸性基含有化合物は、樹脂組成物の熱安定性を向上させる点において好ましく使用される。更に中でもカルボキシル基およびその誘導体を含有するスチレン系重合体、特にスチレン-無水マレイン酸共重合体が好ましく使用される。本発明においてもかかるスチレン系重合体 (特にスチレン-無水マレイン酸共重合体) は、熱安定性の向上などを目的として配合することができる。

【0102】

本発明の樹脂組成物には、更には必要に応じ、離型剤 (例えば、脂肪酸エステル、ポリオレフィンワックス、シリコン化合物、およびフッ素オイルなど)、難燃剤 (例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリアクリレート、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマ化合物、ホスホネートオリゴマ化合物、ホスホニトリルオリゴマ化合物、ホスホン酸アミド化合物、有機スルホン酸アルカリ (土類) 金属塩、およびシリコン系難燃剤など)、難燃助剤 (例えば、アンチモン酸ナトリウム、および三酸化アンチモンなど)、滴下防止剤 (フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンに代表される)、酸化防止剤 (例えば、ヒンダードフェノール系化合物、およびイオウ系酸化防止剤など)、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、摺動剤 (例えば PTFE 粒子および高分子量ポリエチレン粒子など)、着色剤 (例えばカーボンブラックおよび酸化チタンなどの顔料、並びに染料)、光拡散剤 (例えばアクリル架橋粒子、シリコン架橋粒子、極薄ガラスフレーク、および炭酸カルシウム粒子など)、無機系蛍光体 (例えばアルミン酸塩を母結晶とする蛍光体)、帯電防止剤、導電剤 (例えば

カーボンブラック、気相成長炭素繊維、およびカーボンナノチューブなど)、流動改質剤(ポリカプロラクトン、およびスチレン系オリゴマーなど)、無機もしくは有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタン、および微粒子酸化亜鉛など)、赤外線吸収剤(A TO 微粒子、ITO 微粒子、ホウ化ランタン微粒子、ホウ化タングステン微粒子、およびフタロシアニン系金属錯体など)、フォトクロミック剤、並びに蛍光増白剤などを配合できる。

【0103】

前記染料類のうち、好ましい染料としてはペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノン系染料、チオキサントン系染料、紺青等のフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン系染料、イソインドリノン系染料、フタロシアニン系染料等が例示される。さらに、アンスラキノン系染料、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、チオキサントン系染料等に代表される各種の蛍光染料が例示される。また、蛍光増白剤としては、ビスベンゾオキサゾリルースチルベン誘導体、ビスベンゾオキサゾリルナフタレン誘導体、ビスベンゾオキサゾリルチオフェン誘導体およびクマリン誘導体等の蛍光増白剤が例示される。これらの中でもクマリン誘導体が特に好適に使用され、該クマリン誘導体の市販品としては例えば、ハッコールケミカル(株)製ハッコールPSR(商品名)が例示される。蛍光増白剤の配合量は、A成分100重量部に対し好ましくは0.0005~1重量部、より好ましくは0.001~0.1重量部である。

【0104】

酸化チタンとしては特に白色顔料である二酸化チタンが好適である。かかる二酸化チタンは、アルミニウム、シリコン、チタン、ジルコニウム、アンチモン、スズおよび亜鉛などの金属の酸化物で表面処理されていることが好ましい。かかる表面処理は高密度な処理および低密度(多孔質)な処理の何れも適用できる。更に好適な二酸化チタンは有機化合物で表面処理される。かかる表面処理剤としては、アミン類化合物、シリコン化合物、およびポリオール化合物をそれぞれ主成分とする表面処理剤などが利用される。殊にアルキルハイドロジェンポリシロキサンで被覆した二酸化チタンが好適に使用される。二酸化チタンは、通常の着色剤として使用する場合には、A成分100重量部あたり、0.001重量部以上3重量部未満の範囲で使用される。一方、二酸化チタンを比較的高含有量とし、成形品に光反射特性を付与する場合には、A成分100重量部あたり、好ましくは3~30重量部であり、特に好ましくは7~18重量部である。

【0105】

本発明の樹脂組成物に配合される紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、環状イミノエステル系紫外線吸収剤、およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤などが例示され、これらのいずれも使用可能である。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、例えば2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、および2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]などが例示される。ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤としては例えば、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールおよび2-(4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなどが例示される。環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、例えば2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)および2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、などが例示される。シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば1,3-ビス[(2'-シアノ-3',3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2,2'-ビス[(2'-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル)プロパンが例示される。

【0106】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体および／または光安定性単量体と、アルキル（メタ）アクリレートなどの単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。前記紫外線吸収性単量体としては、（メタ）アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含有する化合物が好適に例示される。上記の中でも紫外線吸収能の点においてはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤およびヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤が好ましく、耐熱性や色相（透明性）の点では、環状イミノエステル系紫外線吸収剤およびシアノアクリレート系紫外線吸収剤が好ましい。上記紫外線吸収剤は単独であるいは2種以上の混合物で用いてもよい。紫外線吸収剤の配合量は、A成分100重量部に対して0.01～2重量部、特に好ましくは0.05～0.5重量部である。また本発明の樹脂組成物は、ヒンダードアミン系の光安定剤も含むことができる。光安定剤の配合量はA成分100重量部に対して0.0005～3重量部が好ましい。

【0107】

本発明の樹脂組成物にはリン含有熱安定剤が配合されることが好ましい。かかるリン含有熱安定剤としてはトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸エステル、並びに、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト等の亜ホスホン酸エステル等が例示される。かかるリン含有熱安定剤は全組成物100重量%中0.001～1重量%を含むことが好ましく、0.01～0.5重量%を含むことがより好ましく、0.01～0.2重量%を含むことがさらに好ましい。かかるリン含有熱安定剤の配合によりさらに熱安定性が向上し良好な成形加工特性を得ることができる。

【0108】

また、本発明の樹脂組成物がヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する場合にも、その好適な含有割合は上述のリン含有熱安定剤と同じ範囲である。

【0109】

本発明においては、耐加水分解性の向上のため芳香族ポリカーボネート樹脂の加水分解改良剤として従来知られた化合物を、本発明の目的を損なわない範囲において配合することもできる。かかる化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、シラン化合物およびホスホン酸化合物などが例示され、特にエポキシ化合物およびオキセタン化合物が好適に例示される。エポキシ化合物としては、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートに代表される脂環族エポキシ化合物、および3-グリシジルプロポキシトリエトキシシランに代表される珪素原子含有エポキシ化合物が好適に例示される。かかる加水分解改良剤は、A成分100重量部あたり1重量部以下とすることが好ましい。

【0110】

＜樹脂組成物の製造方法について＞

上記の如く反応後得られた樹脂組成物は、更に他の付加的成分との熔融混練により、該成分を含有させることができ、またかかる方法が製造効率の点においてより好ましい。

【0111】

かかる熔融混練の具体的方法としては、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機などを挙げることができ、中でも混練効率の点から押出機が好ましく、更に二軸押出機などの多軸押出機が好ましい。かかる二軸押出機においてより好ましい態様は次の通りである。スクリュー形状は1条、2条、3条のネジスクリューを使用することができ、特に熔融樹脂の搬送能力やせん断混練能力の両方の適用範囲が広い2条ネジスクリューが好ましく使

用できる。二軸押出機におけるスクリュウの長さ(L)と直径(D)との比(L/D)は、20~45が好ましく、更に28~42が好ましい。L/Dが大きい方が均質な分散が達成されやすい一方、大きすぎる場合には熱劣化により樹脂の分解が起こりやすい。スクリュウには混練性を上げるためのニーディングディスクセグメント(またはそれに相当する混練セグメント)から構成された混練ゾーンを1個所以上有することが必要であり、1~3箇所有することが好ましい。

【0112】

更に押出機としては、原料中の水分や、熔融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物などを除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート(ディスクフィルターなど)などを挙げることができる。

【0113】

更に他の付加的成分(添加剤)の押出機への供給方法は特に限定されないが、以下の方法が代表的に例示される。(i)添加剤を反応後に得られた樹脂組成物(以下、この例示において単に“樹脂組成物”とする)とは独立して押出機中に供給する方法。(ii)添加剤と樹脂組成物とをヘンシェルミキサーに代表される高速攪拌機を用いて予備混合した後、押出機に供給する方法。該方法では、必要な原材料を全て予備混合してもよく、添加剤を高濃度に含有するマスター剤を利用してもよい。尚、該マスター剤は粉末形態だけでなく、該粉末を圧縮造粒した形態であってもよい。また他の予備混合の手段は、例えばナウターミキサー、V型ブレンダー、メカノケミカル装置、および押出混合機などがある。(iii)添加剤と樹脂組成物とを予め熔融混練してマスターペレット化する方法。

【0114】

二軸押出機より押出された樹脂は、直接切断してペレット化(いわゆるホットカット)するか、またはストランドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。更に外部の埃などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気を清浄化することが好ましい。

【0115】

＜本発明の樹脂組成物からなる成形品について＞

上記の如く得られた本発明の樹脂組成物は、反応後得られた樹脂組成物を直接に、またはかかる樹脂組成物を所望により他の添加剤と混合して熔融混練することにより製造されたペレットを射出成形して各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、適宜目的に応じて、射出圧縮成形、射出プレス成形、ガスアシスト射出成形、発泡成形(超臨界流体の注入によるものを含む)、インサート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型成形、二色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形などの射出成形法を用いて成形品を得ることができる。これら各種成形法の利点は既に広く知られるところである。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式のいずれも選択することができる。

【0116】

また本発明の樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャストイング法なども使用可能である。さらに特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チューブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブロー成形などにより成形品とすることも可能である。

【0117】

更に本発明の樹脂組成物からなる成形品には、各種の表面処理を行うことが可能である。ここでいう表面処理とは、蒸着(物理蒸着、化学蒸着など)、メッキ(電気メッキ、無電解メッキ、熔融メッキなど)、塗装、コーティング、印刷などの樹脂成形品の表層上に

新たな層を形成させるものであり、通常のポリカーボネート樹脂に用いられる方法が適用できる。表面処理としては、具体的には、ハードコート、撥水・撥油コート、紫外線吸収コート、赤外線吸収コート、並びにメタライジング（蒸着など）などの各種の表面処理が例示される。本発明の樹脂組成物は、良好な表面平滑性と高弾性を有することから、メッキやメタライジング加工は特に好ましい表面処理である。

【発明の効果】

【0118】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、比較的少量の無機充填材の配合によって、高弾性の樹脂組成物を達成することから、幅広い分野において利用可能である。よって、各種電子・電気機器、OA機器、車両部品、機械部品、その他農業資材、漁業資材、搬送容器、包装容器、および雑貨などの各種用途に利用可能である。また、本発明の樹脂組成物は成形加工性にも優れていることから、各種薄肉成形品にも好適であり、薄肉射出成形品の具体例としては、電池ハウジングなどの各種ハウジング成形品、鏡筒、メモリーカード、スピーカーコーン、ディスクカートリッジ、面発光体、マイクロマシン用機構部品、銘板、パソコンのハウジング、CDやDVDドライブのトレイやシャシー、複写機のトレイやシャシー、液晶装置の直下型バックライト用光拡散板（特に大型液晶表示装置（15インチ以上の大型液晶テレビ）用直下型バックライト用光拡散板）およびICカードなどが例示される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0119】

本発明者らが現在最良と考える本発明の形態は、前記の各要件の好ましい範囲を集約したものとなるが、例えば、その代表例を下記の実施例中に記載する。もちろん本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0120】

以下、実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の各種特性の評価は、以下の方法により実施した。

【0121】

(i) 重量平均分子量

界面重縮合反応により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物約10mgをクロロホルム約7gに溶解させた。得られた液を0.5 μ mフィルター（DISMIC 25J P050AN）でろ過して不溶分を除去した。ろ過により得られた溶液中のポリカーボネートの重量平均分子量をWATERS製GPC測定機を用いて測定した。装置の雰囲気は温度23℃、相対湿度50%の清浄な空気的环境下であった。カラムとしてポリマーラボラトリーズ社製SECカラム「MIXED-D」（長さ300mm、内径7.5mm）、移動相としてクロロホルム、標準物質としてポリマーラボラトリーズ社製イーザーキアルPS-2（標準ポリスチレン）、および検出器として示差屈折率計を用いた。GPC測定装置には上記ろ過後の溶液を100 μ l注入し、カラム温度35℃および流量1ml/分の条件によりGPC測定を行った。得られたデータに対してベースラインをチャートの立ち上がり点および収束点を結ぶことで定めて重量平均分子量を算出した。

【0122】

(ii) 層状珪酸塩の含有率

界面重縮合反応により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中の層状珪酸塩の含有率を、JISK 7052の方法Aと同様の手順により測定した。即ち、反応により得られた粉末状の樹脂組成物を110℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥しデシケータ中で放冷した。かかる乾燥後の粉末をるつぼに入れ、600℃の電気炉において6時間処理した後、デシケータ中で放冷した。かかるるつぼに残った灰化残渣を秤量することで樹脂組成物中の層状珪酸塩（無機分）の含有率（重量%）を算出した。

【0123】

(iii) 貯蔵弾性率（E'）の測定

以下の手順に従い、40℃における貯蔵弾性係数 (E') の測定を実施した。

(iii-1) 試験片作成

界面重縮合反応により得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の粉末を、110℃の熱風乾燥機中で5時間乾燥した。乾燥後の粉末を熱プレス装置(東洋精機(株)製ミニテストプレスMP-2FH)を使用し、成形温度240℃、成形圧力5MPa、保持時間5minの条件で熱プレス成形することにより、長さ60mm、幅7mm、および厚み1.5mmの試験片を作成した。

(iii-2) 貯蔵弾性率 (E') の測定

TA Instruments社製DMA983型動的粘弾性測定装置を用い、Resonant Frequency Mode(共振周波数モード)を用いて、40℃における貯蔵弾性率 (E') (MPa) の測定を実施した。

原料としては以下のものを用いた。

【0124】

(B成分およびその他の成分)

B-I: 下記方法により作成された珪酸塩充填材

(B-Iの作成方法)

平均粒径0.5 μ mの合成サポナイト(スメクトンSA(商品名): クニミネ工業(株)製)100gをイオン交換水10Lに懸濁させ、そこに10gの3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-903(商品名): 信越化学工業(株)製)を加え、1時間攪拌した後、遠心分離した。得られた固形分の水洗を3回繰り返し白色固体を得た。かかる固体を100℃で5時間乾燥し、表面処理された珪酸塩充填材(B-I)を得た。

【0125】

かかる乾燥後の珪酸塩充填材からTGA測定用のサンプルを作成した。該サンプルをTA Instruments社製のHi-Res TGA2950 Thermogravimetric Analyzerを使用し、N₂雰囲気下において20℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、900℃における減量割合を測定し、珪酸塩充填材中のシラン化合物に由来する有機物の割合とした。かかる割合は10重量%であった。

【0126】

B-II: 下記方法により作成された珪酸塩充填材

平均粒径5 μ mの合成雲母(ソマシフME-100(商品名): コープケミカル(株)製)100gをイオン交換水10Lに懸濁させ、そこに10gの3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-903(商品名): 信越化学工業(株)製)を加え、1時間攪拌した後、遠心分離した。得られた固形分の水洗を3回繰り返し白色固体を得た。かかる固体を100℃で5時間乾燥し、表面処理された珪酸塩充填材(B-II)を得た。B-Iと同様にして測定したTGA減量割合から算出した有機物の割合は10重量%であった。

B-III: 平均粒径0.5 μ mの合成サポナイト(スメクトンSA(商品名): クニミネ工業(株)製)

【0127】

B-IV: 有機オニウムイオン(ジデシルジメチルアンモニウムイオン)でイオン交換された(いわゆる有機化処理された)合成雲母(MAE210(商品名): コープケミカル(株)製)43.5重量部と無水マレイン酸変性スチレン(DYLARK 332-80(商品名): ノヴァケミカルジャパン(株)製)56.5重量部とをベント付き2軸押出機によりシリンダー温度240℃、ダイス温度260℃、ベント部の真空度を27kPaに保持してストランドを溶融押出し、該ストランドを切断することによりペレット化した。

【0128】

[実施例1]

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水669.43重量部、48重量%水酸化ナトリウム水溶液117.49重量部を入れ、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“ビスフェノールA”と略称することがある)156.91重量部およびハイドロサルファイト0.31重量部を加え、溶解を確認後、塩化メチレン45

9. 79重量部を加えた。溶液温度15~25℃で攪拌しながら、ホスゲン75.63重量部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、反応液の水層を抜き取り、8.85重量部の上記B-Iをかかる水層の液に懸濁させ反応器に戻した。さらにp-tert-ブチルフェノール3.61重量部を塩化メチレン29.27重量部に溶解した溶液および48重量%水酸化ナトリウム水溶液27.81重量部を加え、14分間ホモミキサーにより攪拌して乳化状態を得た後ホモミキサーの作動を停止させ、35℃で3時間静置して反応を終了した。反応後の生成物は容器中の液が均一にゲル化したゲル状の混合物であった。ゲル状の混合物から有機溶媒および水を分離し、分離された残渣を水で洗浄して固体状の樹脂組成物をろ別した。かかる水洗はその母液のPH値が7以下、電気伝導度が50 μ S以下になるまで繰り返した。水洗後に得られた白色粉末を更に105℃で5時間乾燥して最終的な樹脂組成物を得た。尚、かかる粉末における上記重量平均分子量測定により算出された分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、2.8であった。

【0129】

[実施例2]

乳化後、35℃で3時間ホモミキサーにより攪拌して反応を行った以外は実施例1と同様にして反応を行い、生成したゲル状の混合物から白色粉末状の樹脂組成物を得た。

【0130】

[比較例1]

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水426.45重量部、48重量%水酸化ナトリウム水溶液91.19重量部を入れ、ビスフェノールA90.03重量部およびハイドロサルファイト0.18重量部を加え、溶解を確認後、塩化メチレン268.51重量部を加えた。溶液温度15~25℃で攪拌しながら、ホスゲン46.91重量部を75分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、反応液の水層を抜き取り、5.33重量部の上記B-Iをかかる水層の液に懸濁させ反応器に戻した。さらにp-tert-ブチルフェノール2.37重量部を塩化メチレン29.27重量部に溶解した溶液、48重量%水酸化ナトリウム水溶液16.28重量部および重合触媒であるトリエチルアミン1.07重量部を加え、14分間ホモミキサーにより攪拌して乳化状態を得た後ホモミキサーの作動を停止させ、35℃で3時間静置して反応を終了した。反応後の生成物において、明確なゲル状物は認められなかった。反応終了後、不溶物をろ取して水洗したが、熱可塑性を有さない白色の粉末が極少量得られたのみであった。一方、反応終了後得られた塩化メチレン溶液は分液された後、水洗液のPHが7以下、および電気伝導度が50 μ S以下になるまで繰り返して水洗された。水洗後の溶液を濃縮して乾燥後、粉碎し白色粉末を得た。

【0131】

[比較例2]

層状珪酸塩（B-I）の代わりに（B-II）を5重量部使用した以外は実施例1と同様にして白色粉末を得た。

【0132】

[比較例3]

ポリカーボネート樹脂パウダー（パンライトL-1225WX（商品名）：帝人化成（株）製）99重量部と上記B-I：1重量部とを混合し、ベント付き2軸押出機によりシリンダ温度260℃、ダイス温度260℃、ベント部の真空度を27kPaに保持してストランドを溶融押出し、該ストランドを切断することによりペレット化した。

【0133】

[比較例4]

ポリカーボネート樹脂パウダー（パンライトL-1225WX（商品名）：帝人化成（株）製）92重量部と上記B-IV：8重量部とを混合し、ベント付き2軸押出機によりシリンダ温度260℃、ダイス温度260℃、ベント部の真空度を27kPaに保持してストランドを溶融押出し、該ストランドを切断することによりペレット化した。

【0134】

【比較例 5】

ポリカーボネート樹脂パウダー（パンライト L-1225WX（商品名）：帝人化成（株）製）84重量部と上記 B-IV：16重量部とを混合し、ペント付き 2 軸押出機により押出機温度 260℃、ダイス温度 260℃、ペント部の真空度を 27 kPa に保持して、ストランドを溶融押出し、該ストランドを切断することによりペレット化した。

【0135】

【比較例 6】

ポリカーボネート樹脂パウダー（パンライト L-1225WX（商品名）：帝人化成（株）製）を、ペント付き 2 軸押出機により押出機温度 260℃、ダイス温度 260℃、ペント部の真空度を 27 kPa に保持して、ストランドを溶融押出し、該ストランドを切断することによりペレット化した。

【0136】

これらについての測定結果を表 1 および表 2 に示す。尚、表中における製造条件における標記は、比較を容易にするために上述の内容を簡便に記載したものである。

【0137】

【表 1】

| | | 単位 | 実施例 1 | 実施例 2 |
|----------|-----------|-----|---------|---------|
| 製造条件 | B 成分 | — | B-I | B-I |
| | B-1 成分 | — | 合成サポナイト | 合成サポナイト |
| | B-2 成分 | — | アミノラン | アミノラン |
| | 樹脂組成物の製造法 | — | 重合法 | 重合法 |
| | 重縮合条件 | — | 静置重合 | 攪拌重合 |
| | 重合触媒の有無 | — | なし | なし |
| 樹脂組成物の特性 | 層状珪酸塩の含有量 | 重量% | 1.0 | 1.7 |
| | 重量平均分子量 | — | 46,700 | 32,000 |
| | 貯蔵弾性率 | MPa | 2,540 | 3,890 |

【0138】

【表2】

| | 単位 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|----------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 製造条件 | B成分 | B-I | B-III | B-I | B-IV | B-IV | なし |
| | B-1成分 | 合成サポナト | 合成サポナト | 合成サポナト | 合成雲母 | 合成雲母 | - |
| | B-2成分 | アミダレン | なし | アミダレン | なし | なし | - |
| | 樹脂組成物の製造法 | 重合法 | 重合法 | 混練法 | 混練法 | 混練法 | - |
| | 重縮合条件 | 静置重合 | 静置重合 | - | - | - | - |
| | 重合触媒の有無 | 有 | なし | - | - | - | - |
| | 層状珪酸塩の含有量 | 0.2 | 1.1 | 1.4 | 2.6 | 5.2 | 0 |
| 樹脂組成物の特性 | 重量% | | | | | | |
| | 重量平均分子量 | 42,800 | 45,100 | 33,400 | 40,500 | 41,300 | 44,000 |
| | 貯蔵弾性率 | MPa | 1,390 | 1,530 | 1,660 | 3,110 | 1,410 |

【0139】

上記表から明らかなように、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は特定の珪酸塩充填材の存在下であって、かつ重合触媒の非存在下において製造されることにより、珪

出証特2005-3035340

酸塩充填材の含有量が少量であっても高弾性を有する樹脂組成物となることがわかる。かかる効果は図 1 においてより顕著であることが確認される。

【0140】

【実施例 3】

層状珪酸塩 (B-I) の代わりに (B-II) を 8.85 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。容器中の混合液は乳化状態の均一性に劣り、白色ゲル状の固体が容器中心部において成長する形で反応が進行した。かかる固体を実施例 1 と同様に処理して白色粉末を得た。得られた樹脂組成物におけるポリカーボネートの重量平均分子量は 18,300 であり、また層状珪酸塩の含有量は 6.1 重量%であった。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明は、極少量の充填材含有量であっても高弾性を有するポリカーボネート樹脂組成物、並びにその製造方法にかかるものである。かかる特性は、材料として常に求められる特性であり、その用途は多岐にわたることは明確である。即ち本発明により得られるポリカーボネート樹脂組成物は、各種電子・電気機器、OA 機器、車両部品、機械部品、その他農業資材、漁業資材、搬送容器、包装容器、遊戯具および雑貨などの各種用途に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図 1】 実施例において表 1 および表 2 に記載されたデータを、横軸に 600℃の電気炉において 6 時間処理した後の灰化残渣の重量割合から算出される層状珪酸塩含有量 (重量%) および縦軸に貯蔵弾性率 (MPa) にとった座標においてプロットしたグラフである。

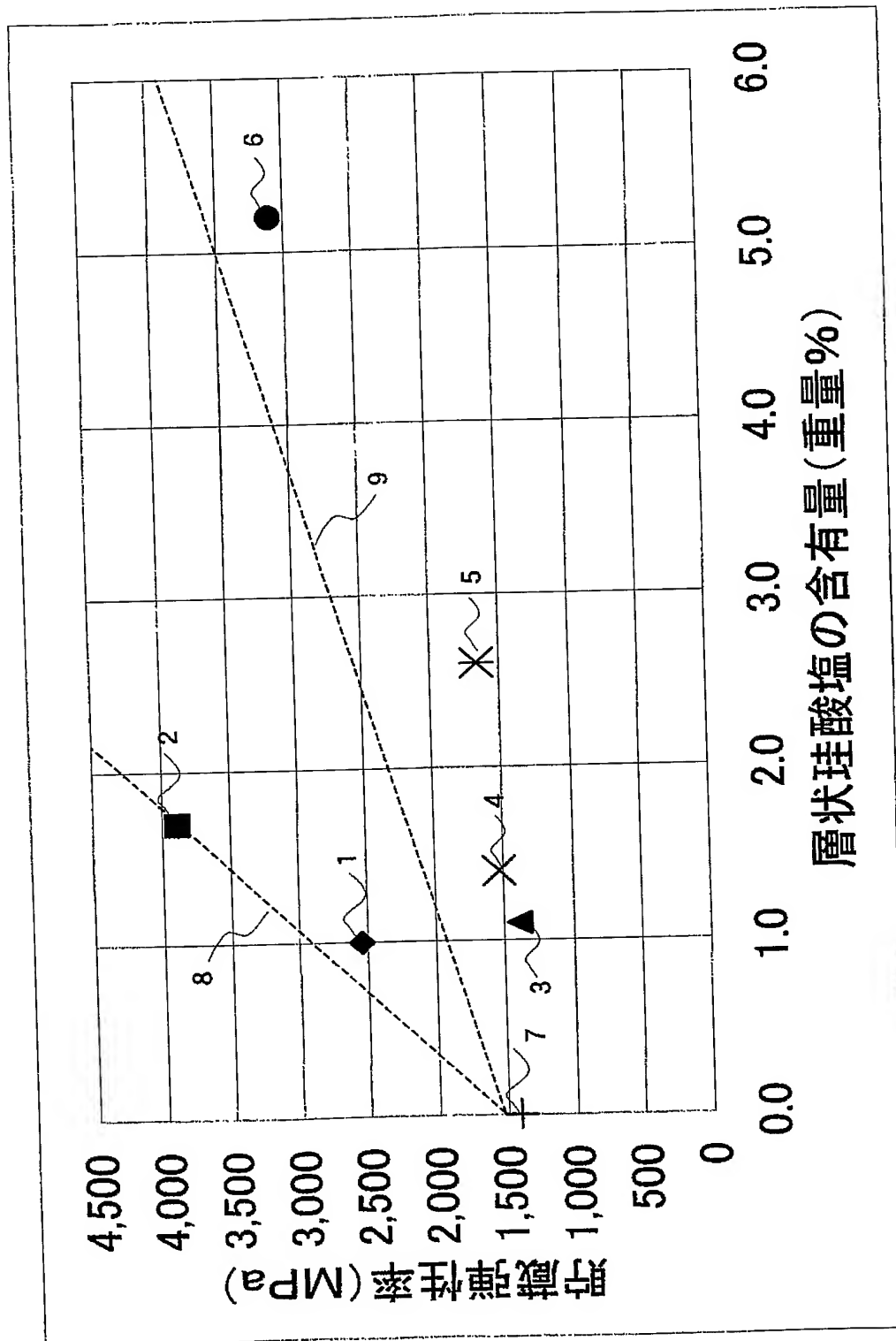
【符号の説明】

【0143】

- 1 実施例 1 のデータ
- 2 実施例 2 のデータ
- 3 比較例 2 のデータ
- 4 比較例 3 のデータ
- 5 比較例 4 のデータ
- 6 比較例 5 のデータ
- 7 比較例 6 のデータ
- 8 式 1 の上限を示す点線
- 9 式 1 の下限を示す点線

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量の無機充填材で高弾性を有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物並びにその製造方法を提供し、特に該無機充填材としていわゆる膨潤性の層状珪酸塩を利用して、高弾性の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート（A成分）100重量部、および珪素原子に結合した加水分解性基および／または水酸基を含有する有機珪素化合物（B-1成分）を50～200ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩（B-2成分）に導入してなる珪酸塩充填材（B成分）0.01～50重量部からなる樹脂組成物の製造方法であって、該A成分のポリマー前駆体が、該B成分の存在下かつ重合触媒の実質的な非存在下において界面重縮合反応されることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 1 1 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 5 8 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 6 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号

氏 名

帝人化成株式会社